

Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики.

Т. А. Афанасьева-Эренфест.

Второе начало термодинамики, несмотря на свою общепризнанность и постоянное применение в разнообразных областях естествознания и техники, до сих пор оставляет некоторую неудовлетворенность. Это сказывается в повторяющихся до сих пор попытках как-то по новому изложить его, характерным выражением которых может служить недавно появившаяся статья Планка*).

С одной стороны, причина неудовлетворенности та, что кинетическое толкование термодинамических явлений заставляет сомневаться в неуклонной справедливости закона возрастания энтропии — закона, который многими выставляется, как самая сущность второго начала. Но, с другой стороны, неясность ощущается и внутри самой классической термодинамики: одно и то же начало представляется в двух совершенно различных обликах: 1) как утверждение существования интегрирующего множителя для известного выражения dQ и 2) как утверждение о неуклонном возрастании энтропии при реальных адиабатических процессах. Представляется трудным уместить в одно отчетливое обозримое поле зрения эти оба положения и схватить логическое тождество второго начала и принципа возрастания энтропии.

Одна из задач настоящей работы — показать, что такое тождество совершенно напрасно пытаются устанавливать: его нет и не может быть по самому существу дела, а слияние вышеуказанных положений в сознании физиков в одно «второе начало» произошло исторически в процессе искания. Анализ основ термодинамики помогает отчетливо отделить их друг от друга и проследить, которые из выводов термодинамики от которого из них зависят.

Одновременно с этим выясняется и то, в какой мере основания классической термодинамики могут быть сохранены даже и тогда, когда будут допущены все самые крайние выводы, к которым обязывает кинетическое толкование явлений. И надо сказать, что сохраняется как раз то, чем действительно пользуются во всех применениях термодинамики.

*) *M. Planck. Ueber die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik Berlin. Akad., XXX1, 453, 1926.*

§ 1. Вступительные объяснения.

Нам придется пользоваться следующими определениями и соглашениями.

Состояние равновесия какой-нибудь системы вполне определено, если определены значения известных «параметров состояния»

$$x_1, x_2 \dots x_n.$$

Число n параметров состояния зависит от структуры системы.

Если мы от рассмотрения одного состояния равновесия, определяемого параметрами $x_1, x_2 \dots x_n$ переходим к рассмотрению другого состояния равновесия, определяемого параметрами $x_1 + dx_1, x_2 + dx_2 \dots x_n + dx_n$, то мы говорим, что рассматриваем бесконечно малый «квази-статический процесс». Цепь таких бесконечно малых переходов от состояния A к состоянию B составит конечный квази-статический процесс.

Как известно, считается, что при достаточно медленном реальном процессе система проходит ряд состояний, достаточно похожих на состояния равновесия. Это выражают словами, что «квази-статические процессы являются пределами реальных бесконечно медленных процессов». Обычно, вместо «квази-статический» употребляется термин «обратимый», но в нашем изложении целесообразнее понятие обратимости отделить от понятия квази-статичности *).

Реальные процессы представляют последовательность неравновесных состояний. Их мы будем называть «нестатическими процессами». Обычно присваиваемый им термин «необратимых процессов» в настоящем изложении неприемлем, так как нам предстоит именно их необратимость подвергать обсуждению.

Под «количеством тепла» dQ , получаемым системой при квази-статическом процессе, мы будем подразумевать величину, определяемую равенством

$$dQ = dU + dA, \quad (1)$$

где dU и dA — соответствующие квази-статическому бесконечно малому процессу изменение внутренней энергии системы и работа совершаемая системой над какими-нибудь внешними системами. Эти величины определяются изменениями параметров состояния dx_1, dx_2, \dots, dx_n и величинами самих параметров $x_1, x_2 \dots x_n$ в начальном состоянии. Мы принимаем, что можем выразить dQ , таким образом:

$$dQ = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots + Y_n dx_n, \quad (2)$$

где $Y_i (i = 1, 2, \dots, n)$ — функции параметров $x_1, x_2 \dots x_n$, определяемые структурой системы.

Если система получает количество тепла dQ , то существуют вне ее какие-то системы, которых параметры соответствующим образом изменяются

*) Термин «квази-статический процесс» ввел, повидимому, Каратеодори: С. Caratheodry. «Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, Math. Ann., LXVII, 3, 355, 1909. Правильнее было бы назвать его «квази-процессом».

одновременно с параметрами нашей системы. Не вдаваясь здесь в аксиоматику учения о тепловом обмене*) (которую следует считать существенным элементом обоснования первого начала термодинамики), мы можем сказать, что если $dQ \neq 0$, то такие-то внешние системы «отдают» тепло данной системе **).

Процесс, при котором $dQ = 0$ называется «адиабатическим».

Обычно рассматриваются такие адиабатические процессы, при которых ни одна из внешних систем не вступает в тепловой обмен с данной. Тогда данная система называется «адиабатически изолированной». Нам придется, однако, обобщить термин «адиабатический процесс» и на такие случаи, когда отдельные части данной системы вступают в тепловой обмен с внешними системами, но так, что при этом $dQ = dQ_1 + dQ_2 + \dots + dQ_k = 0$, где $dQ_j (j = 1, 2, \dots, k) \neq 0$ (см. § 5).

Как известно, dU есть полный дифференциал функции параметров состояния U , но dA и dQ не являются полными дифференциалами каких-либо функций параметров состояния, так что интегралы этих выражений, взятые между какими-либо двумя состояниями A и B по различным путям, имеют различные значения.

Известно также, что выражение $Z_1 dx_1 + Z_2 dx_2 + \dots + Z_n dx_n$ при $n \geq 3$ может, вообще говоря, не только не быть полным дифференциалом, но и не быть пропорциональным никакому полному дифференциалу.

Если же функции $Z (i = 1, 2, \dots, k)$ параметров x_1, x_2, \dots, x_n подобраны так, что наше выражение пропорционально полному дифференциалу, т. е.

$$Z_1 dx_1 + Z_2 dx_2 + \dots + Z_n dx_n = \varrho \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial \Phi}{\partial x_n} dx_n \right) = \varrho d\Phi,$$

где ϱ — функция параметров, то ϱ называется «интегрирующим делителем» нашего выражения. В этом случае существует такая функция Φ параметров x_1, x_2, \dots, x_n , которая остается постоянной, если dx_1, dx_2, \dots, dx_n выбираются так, чтобы удовлетворилось уравнение

$$Z_1 dx_1 + Z_2 dx_2 + \dots + Z_n dx_n = 0. \quad (3)$$

Если, следовательно, мы исходим из какой-нибудь системы значений x'_1, x'_2, \dots, x'_n при которой функция Φ имеет определенное значение C'

$$\Phi(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) = C',$$

*) Ценные шаги в направлении обоснования понятий «количества тепла» и «температуры» сделаны Каратеодори, но Каратеодори подходит к ним со стороны нестатических процессов. Можно, однако, всю термодинамику квази-статических процессов и все входящие в нее понятия обосновать, не прибегая к нестатическим процессам — вплоть до того момента, когда потребуются определение внутренней энергии U_1 , как функции параметров x_1, x_2, \dots, x_n . Это обстоятельство представляется ценным ввиду того, что и содержание второго начала становится понятным только после отделения термодинамики квази-статических процессов от термодинамики нестатических процессов.

***) Само собою разумеется, что термины «отдает» и «получает» следует понимать в алгебраическом смысле, т. е. dQ может быть и отрицательно.

то, переходя последовательно к другим системам значений ($x_1'' = x_1' + dx_1, x_2'' = x_2' + dx_2, \dots, x_n'' = x_n' + dx_n$), $x_1''' = x_1'' + dx_1, x_2''' = x_2'' + dx_2, \dots, x_n''' = x_n'' + dx_n$; и т.д. так, чтобы все время выполнялось уравнение (3), мы никогда не достигнем такой произвольной системы значений $x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}$, при которых $\Phi(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}) = C^{(2)} \neq C^{(1)}$.

Если левая часть уравнения (3) имеет интегрирующего делителя, то уравнение (3) называется «голономным», в противном случае оно называется «неголономным». Мы указали, следовательно, что если уравнение (3) голомно, то для всякой данной системы значений параметров (x_1', \dots, x_n') существует такая система $(x_1^{(2)}, \dots, x_n^{(2)})$, которая «недостижима из нее» при помощи уравнения (3). Очевидно, таких систем даже в непосредственной близости системы (x_1', \dots, x_n') бесчисленное множество: достаточно выбрать такие dx_1, dx_2, \dots, dx_n , при которых уравнение (3) не выполняется, чтобы получить такую систему значений $x_1' + dx_1, x_2' + dx_2, \dots, x_n' + dx_n$, при которой $\Phi \neq C''$. В случае голомности уравнения (3) она недостижима также и ни на каком обходном пути, отвечающем уравнению (3).

Каратеодори показал*), что и обратное заключение справедливо: если вблизи данной системы значений (x_1', \dots, x_n') существуют такие системы $(x_1^{(2)}, \dots, x_n^{(2)})$, которые недостижимы из нее при помощи уравнения (3), то это уравнение голомно. Доказательства его мы здесь приводить не будем, но заметим, что это предположение является существенной основой второго начала, так как при его помощи легко свести к одной единственной аксиоме тот замечательный факт, что уравнение

$$dQ = 0$$

голомно для всякой физической системы.

Заметим еще, что для голомности уравнения (3) необходимо, чтобы между каждыми тремя из функций Z_j выполнялось тождественное равенство:

$$Z_\alpha \left(\frac{\partial Z_\beta}{\partial x_\gamma} - \frac{\partial Z_\gamma}{\partial x_\beta} \right) + Z_\beta \left(\frac{\partial Z_\gamma}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial Z_\alpha}{\partial x_\gamma} \right) + Z_\gamma \left(\frac{\partial Z_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial Z_\beta}{\partial x_\alpha} \right) = 0. \quad (4)$$

Наконец, условимся пользоваться графическим представлением параметров состояния x_i , как прямоугольными координатами в пространстве n измерений — «пространстве R_n », так что каждое состояние равновесия (т.е. каждую совокупность параметров x_1', x_2', \dots, x_n') будем считать отображенным одной точкой пространства R_n , а квази-статический процесс — отображенным линией в R_n . Реальный процесс не может быть отображен линией в R_n , но в § 6 будет дано обобщение графического изображения и на нестатические процессы.

§ 2. Интегрирующий делитель выражения dQ . Прежде всего рассмотрим некоторые характерные выводы существования интегрирующего делителя выражения

$$dQ = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots + Y_n dx_n.$$

*) См. выноску *) на стр. 4.

*Планк**) представляет этот замечательный факт, как нечто тривиальное, не выражающее никаких особых свойств тел: на примере идеального газа он вычисляет непосредственно выражение $\frac{dQ}{T}$ убеждается, что оно представляет полный дифференциал, а что это выражение будет полным дифференциалом и для всякой другой системы, — он считает возможным показать, рассматривая сложную систему, состоящую из идеального газа G и данной системы S . Он заставляет эту сложную систему $G + S$ совершить круговой процесс, при котором она не получала бы тепла извне. Тогда отдельно G и отдельно S должны совершить круговой процесс, причем очевидно

$$\oint_G \frac{dQ}{T} + \oint_S \frac{dQ}{T} = 0, \quad (5)$$

где \oint означает интеграл, взятый по замкнутому контуру. Отсюда

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

так как, по вычисленному ранее

$$\oint_G \frac{dQ}{T} = 0.$$

Планк считает, что этим доказано, что $\frac{dQ}{T}$ для всякой системы S есть полный дифференциал.

Если бы этого было достаточно, то получалось бы такое положение дела: вследствие того, что нам можно придумать такие системы, как идеальные газы, природа не может создавать иных систем кроме тех, которые удовлетворяют условию голономности уравнения $dQ = 0$. Или же приходится сказать, что вскрытое при помощи идеальных газов свойство голономности есть логически неизбежное свойство выражения dQ ! Это очевидно неверно, так как при указанном выводе не делалось никаких предположений, которые могли бы коэффициенты Y_i уравнения (2) выделить из любых коэффициентов Z_j уравнения (3). Коэффициенты же Z_j , вообще говоря, могут и не удовлетворять условию голономности (4).

Ошибка доказательства *Планка* часто ускользает от внимания, и поэтому на нее должно быть здесь указано. Она заключается в следующем: пока мы ничего не знаем про нашу систему S мы не можем ручаться, что круговой процесс не может быть для нее замкнут раньше, чем идеальный газ G вступит на ту самую адиабату, из которой он вышел. Поэтому, заботясь *только* о том, чтобы наша система совершила круговой процесс в упомянутой комбинации с газом, мы могли бы получить и такое равенство:

$$\oint_S \frac{dQ}{T} + \int_G \frac{dQ}{T} = 0, \quad (6)$$

*) М. Планк. «Термодинамика».

где $\int_G \frac{dQ}{T}$ означало бы уже интеграл, взятый не по замкнутому пути. Т. е. $\int_S \frac{dQ}{T}$ мог бы быть и отличен от нуля, а следовательно $\frac{dQ}{T}$ для системы S могло бы и не быть полным дифференциалом. (При этом, конечно, $\oint_S \frac{dQ}{T}$ в уравнениях (5) в (6) представляют интегралы, взятые по различным путям).

Повидимому, эта недооценка значения интегрируемости уравнения (2) сделала то, что Планк весь вес второго начала полагает в свойстве энтропии возрастать при необратимых процессах и считает, что невозможность *perpetuum mobile* II рода — каковую он и принимает за выражение сущности второго начала — имеет своим основанием именно связанную с этим возрастанием *необратимость*. Ниже*) будет показано, что логическая связь необратимости с невозможностью *perpetuum mobile* II рода иная, чем это принято думать.

Методу Планка, выводить существование интегрирующего делителя и связанное с этим существованием энтропии системы из одних только свойств идеальных газов, никто, повидимому, не следует, однако многие вслед за ним самое основание второго начала видят в необратимости реальных процессов. Это вполне определенно высказывает, между прочим, Каратеодори. Не соглашаясь с идеологией того вывода существования энтропии, который дает Каратеодори, мы, однако, должны отметить, что математическая структура этого вывода позволяет схватить сущность дела в самом чистом виде и освободить ее от тех логических наслоений, которые сохраняются во всех курсах термодинамики, начиная с Клаузиуса.

Каратеодори сопоставляет все адиабатические процессы, которые оканчиваются одним и тем же состоянием A , а начинаются состояниями B , смежными с A , и замечает, что не все они обратимы. Отсюда он выводит свою «аксиому II»: «вблизи каждого состояния A , имеются такие состояния B , которые недостижимы из него при помощи адиабатического процесса». Из этого следует, что состояния B , в частности, недостижимы и квазистатическим адиабатическим процессом, т. е. таким, при котором дифференциалы параметров $x_1, x_2 \dots x_n$ все время удовлетворяют уравнению (2). Как упомянуто в § 1, Каратеодори доказал, что в таком случае уравнение (2) голономно. Из одного факта голономности Каратеодори**) выводит затем и то,

*) См. § 12.

**) Еще ранее Каратеодори профессор Н. Н. Шиллер показал то же самое. Обоснование голономности Шиллер делает без ссылки на необратимые процессы и, следовательно, ближе, чем Каратеодори, подходит к сущности второго начала (см. Н. Н. Шиллер. О втором законе термодинамики и об одной новой его формулировке. Отчет и протоколы физ.-мат. общ. при унив. Св. Владимира за 1897 г., стр. 1 — 12, Киев. См. также его же статью: «Опытные данные, лежащие в основании второго закона термодинамики», [1900] стр. 1 — 14 в том же журнале). Автору эти интересные работы Шиллера стали известны значительно позже составления настоящей статьи.

что интегрирующим делителем выражения dQ является именно абсолютная температура T . Этот замечательный вывод мы здесь изложим.

Пусть имеются какие угодно две системы S_1 и S_2 ; пусть dQ_1 и dQ_2 представляют количества тепла, получаемые этими системами при бесконечно малом квази-статическом процессе. Так как, по доказанному, оба выражения имеют интегрирующего делителя, то они могут быть написаны в таком виде:

$$dQ_1 = M d\sigma_1,; dQ_2 = N d\sigma_2 \quad (7)$$

где M и σ_1 — функции параметров состояния первой системы, а N и σ_2 — функции параметров состояния второй системы.

Положим теперь, что обе системы имеют одну и ту же температуру τ (измеренную по какой угодно шкале), и соединим их в одну систему таким образом, чтобы их температуры и при всяком последующем квази-статическом процессе оставались одинаковыми (т. е. приведем их в «термическое прикосновение»). Выберем за независимые параметры первой системы: $x_1 = \tau, x_2 = \sigma_1, x_3, \dots, x_m$, за независимые параметры второй системы: $y_1 = \tau, y_2 = \sigma_2, y_3, \dots, y_n$. Тогда независимыми параметрами нашей сложной системы будут:

$$\tau, \sigma_1, \sigma_2, x_3, \dots, x_m, y_3, \dots, y_n.$$

Для сложной системы будем иметь

$$dQ = M d\sigma_1 + N d\sigma_2.$$

Так как и dQ имеет интегрирующего делителя, то существует такая функция λ , разделив на которую выражение dQ получим полный дифференциал. Т. е.

$$\frac{dQ}{\lambda} = \frac{M}{\lambda} d\sigma_1 + \frac{N}{\lambda} d\sigma_2 = dW \quad (8)$$

В полном дифференциале частные производные каждого из двух коэффициентов при дифференциалах двух независимых переменных, взятые накрест, равны между собою. Отсюда, так как коэффициенты при $d\tau, dx_3, \dots, dx_m, dy_3, \dots, dy_n$ то и $\frac{dM}{\lambda \partial \tau}$ и $\frac{dN}{\lambda \partial \tau}$ — равны нулю. Это значит: если в выражения функций M, N и λ входит параметр τ , то только в одной и той же функции $f(\tau)$, являющейся общим множителем.

Затем из

$$\frac{dM}{\lambda \partial y_i} = 0 \quad (i = 3, 4, \dots, n) \quad \text{и} \quad \frac{dN}{\lambda \partial x_j} = 0 \quad (j = 3, 4, \dots, m)$$

и из того, что M не зависит от y_i , а N не зависит от x_j , заключаем, что

M, N и λ не могут зависеть ни от каких параметров кроме σ_1, σ_2 , и τ .
И получаем:

$$\left. \begin{aligned} dQ_1 &= f(\tau)\varphi_1(\sigma_1)d\sigma_1 = f(\tau)d\eta_1; \eta_1 = \int \varphi_1(\sigma_1)d\sigma_1 \\ dQ_2 &= f(\tau)\varphi_2(\sigma_2)d\sigma_2 = f(\tau)d\eta_2; \eta_2 = \int \varphi_2(\sigma_2)d\sigma_2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

откуда

$$dQ = f(\tau) (d\eta_1 + d\eta_2) = f(\tau)d\eta. \quad (10)$$

Множитель $f(\tau)$ очевидно универсальный для всех возможных систем*). Он и есть то, что называется «абсолютной температурой» $f(\tau) = T$.

Функции же η_1, η_2, η — не что иное, как «энтропии» наших систем.

Каратеодори полагает, что он таким образом: 1) свел существование энтропии к необратимости и 2) вывел все, что составляет сущность второго начала для квази-статических процессов. Ни то, ни другое, однако, неверно:

1) в своем выводе *Каратеодори* пришлось пользоваться не всем содержанием «аксиомы II», а только той ее частью, которая относится к квази-статическим процессам;

2) мы увидим дальше, что одно существование энтропии недостаточно для обоснования того, что *Клаузиус* обозначал именем второго начала,— и при этом мы имеем в виду исключительно второе начало в применении к одним только квази-статическим процессам.

Если мы правы, что существованием энтропии не исчерпывается все содержание второго начала, то возникает вопрос: что же во втором начале является существенным для того — исторически столь важного — метода доказательства, который дал возможность самому *Клаузиусу* открыть энтропию?

При ближайшем осмотре оказывается, что этим существенным обстоятельством *Клаузиус* пользуется молча, как чем-то само собою понятным. Это обстоятельство следующее: если через две точки A и B замкнутого пути провести такие две адиабаты, которые пересекали бы второй раз этот путь, то они никогда не встретятся на нем в одной и той же точке. Это есть ни что иное как аксиома *Каратеодори* об адиабатической недостижимости точек A и B , после которой все дальнейшие рассуждения становятся излишними. Сам *Клаузиус* исходит из утверждения, что

$$\frac{dQ_1}{T_1} = \frac{dQ_2}{T_2} \quad (11)$$

*) Как известно, одно и то же выражение или вовсе не имеет интегрирующего делителя, или имеет их бесчисленное множество. Но все они будут содержать в данном случае один и тот же множитель $f(\tau)$. В этом легко убедиться, предположив противное и взяв для первой системы прежний интегрирующий делитель, а для второй новый $N' = f'(\tau)\varphi'(\sigma_2)$.

Так как $\frac{N'}{\lambda}$ не должен содержать τ , то, очевидно, $f''(\tau) = f(\tau)$.

для обоих элементов пути AB и $A'B'$, отсекаемых одними и теми же адиабатами. Это равенство он выводит, как известно, из своего постулата о невозможности получить в замкнутом процессе $ABB'A'$ работу из тепла без компенсации, заключающейся в том, что если на пути AB теплота dQ_1 *получается* системой, то на пути $B'A'$ количество тепла dQ_2 (определяемое уравнением (11)), должно ею *отдаваться*. Т. е. в постулате Клаузиуса включено условие, что знаки у выражений dQ_1 и dQ_2 в уравнении (11), а следовательно, и знаки у величин T_1 и T_2 должны быть одинаковы. Для одного только существования энтропии, т. е. для того, чтобы $\frac{dQ_1}{T_1}$ и $\frac{dQ_2}{T_2}$ были дифференциалами одной и той же функции, это вовсе не необходимо, а достаточно, чтобы эти последние были равны между собою. Ср. § 4.

§ 3. «Необратимости».

Чтобы окончательно распутать нити, сплетающие существование энтропии (да и все второе начало) с необратимостью, проанализируем, какие понятия связываются с термином «необратимость». Это проще всего пояснить на примере.

Два состояния идеального газа, A и B , соответствующие одной и той же температуре T и двум различным объемам v_1 и v_2 $v_2 > v_1$, как известно, не могут адиабатическим квази-статическим путем быть переведены друг в друга. Существует, однако, другого рода способ адиабатически перевести газ из A в B : это путь *нестатический* — расширение газа в пустоту.

Будем называть «необратимостью элементарной» то обстоятельство, что этот нестатический путь не может быть найден в обратном порядке. И будем называть «необратимостью второго рода» то обстоятельство, что не существует никакого *обходного* адиабатического пути для перевода газа из B в A .

Необратимость элементарная и необратимость второго рода — два условия, существенно различные между собою и приводящие к существенно различным результатам. Вследствие того, что во всех обычных рассуждениях о втором начале они объединяются в одно общее условие, результаты, из них вытекающие, сливаются в сознании физиков в один общий результат и кажутся логически связанными друг с другом. Между тем та «необратимость», вместе с которой, по словам Планка, «стоит и падает вся термодинамика»*), есть только необратимость второго рода, да и ее следует сузить до квази-статической адиабатической недостижимости, игнорируя вопрос о том, возможен ли нестатический адиабатический переход системы из состояния B в A .

Действительно, все уравнения термодинамики, которые и составляют главное ее содержание, основаны помимо уравнения (2) — еще на том, что это уравнение голономно. Это же обстоятельство, как видно из хода доказательства Каратеодори (несмотря на то, что его предварительные рассуждения заставляют думать и о нестатических процессах), основано на одной только квази-статической адиабатической недостижимости между A

*) См. М. Планк. Термодинамика.

и B . Функции Y_i зависят только от параметров системы, определяющих ее состояния равновесия, и сами представляют физические величины, характеризующие данную систему в состоянии равновесия. Если бы и был найден нестатический переход системы из B в A , если бы элементарная необратимость каких-либо нестатических процессов была обнаружена, это не изменило бы структуры коэффициентов Y_i ; и, следовательно, не нарушило бы голономности уравнения (2). С другой стороны, знание того, что *прямой* процесс — нестатический переход от A к B — возможен, тоже ничего не прибавляет к нашей уверенности в существовании интегрирующего делителя. Эта уверенность может быть основана исключительно на изучении квази-статических процессов.

Мы видели в § 2, что постулат *Клаузиуса* содержит бóльшие ограничения для свойств физических систем, чем аксиома квази-статической адиабатической недостижимости; мы вспомнили только что, что для вывода каких-либо уравнений термодинамики достаточно принять аксиому недостижимости. Нам естественно придется теперь выяснить, чем же именно отличается постулат *Клаузиуса* от этой аксиомы, а также в каких вопросах термодинамики приходится прибегать к полному его содержанию.

§ 4. Аксиомы, лежащие в основе постулата Клаузиуса.
Квази-статические процессы.

Обычно следующие два положения считаются равносильными:

а) «невозможно при помощи периодически действующей машины превратить тепловую энергию в работу, пользуясь одним единственным резервуаром тепла постоянной температуры» («невозможность *perpetuum mobile II* рода») и

б) «невозможно при помощи замкнутого кругового процесса получить один из непрямых процессов (превращение тепла в работу или перенос тепла от менее нагретого к более нагретому телу) без компенсации в виде прямого процесса (переноса тепла от более нагретого к менее нагретому телу или превращения работы в тепловую энергию)» («принцип *Клаузиуса*»). Мы увидим, что на самом деле первое положение не покрывает второго.

Мы займемся этими положениями сперва исключительно в применении их к квази-статическим процессам. Первой аксиомой явится, разумеется, «аксиома II» Каратеодори, однако, видоизмененная так, чтобы выделить в ней то, что относится к квази-статическим процессам.

Аксиома I (энтропии): *если на бесконечно малом пути, соединяющем два бесконечно близкие состояния термически однородной системы, $dQ \neq 0$, то между этими состояниями невозможен никакой обходный чисто адиабатический квази-статический путь.*

Из этой аксиомы, как мы видели, вытекает и существование интегрирующего делителя, и неравенство его абсолютной температуре и существование энтропии. Словами «термически однородной системы» мы подчеркиваем то весьма существенное условие голономности уравнения (2), которое *Каратеодори* принимает молча: что структура системы такова, что в каждый момент процесса все ее части имеют одну и ту же температуру (см. § 5).

Отсюда следует непосредственно, что система, производящая работу

в *круговом* процессе, должна вступать в тепловой обмен с внешним миром по крайней мере при двух различных температурах. В самом деле, тем элементам пути, на которых система вступает в тепловой обмен, соответствуют $dQ \neq 0$ причем

$$dQ = T(\eta_2 - \eta_1) = Td\eta. \quad (12)$$

Если бы каждый раз, когда $dQ \neq 0$ температура T была одна и та же, то на замкнутом пути количество тепла, превращенного в работу, равнялось бы:

$$\oint dA = \oint dQ = \oint Td\eta = T \oint d\eta. \quad (13)$$

Принимая, что на замкнутом пути

$$\oint d\eta = 0,$$

получим:

$$\oint dQ = 0.$$

(Заметим, что это заключение справедливо только при выполнении следующей «аксиомы III».)

Весьма интересно, однако, что этого недостаточно для обоснования положения а) о *perpetuum mobile* II рода. Как указал в частной беседе *П. С. Эренфест*, мыслима а priori такая связь системы с резервуаром тепла, при которой температуры системы и резервуара различны. Эта идея возникает естественно в поисках механических аналогий ко второму началу ведь две системы, обменивающиеся работами, могут иметь различные давления и быть при этом в равновесии друг с другом. И можно на этом основании создать такой замкнутый процесс, при котором *работа*, «заимствованная системой, будет отлична от нуля несмотря на то, что «резервуар работы» будет все время находиться при одном и том же давлении». Иллюстрируем это на простом примере: система, совершающая круговой процесс, представлена газом в цилиндре с подвижным поршнем сечения q . Резервуар постоянного давления — бесконечно большой сосуд с двумя поршнями неравных сечений q_1 и q_2 , $q_1 > q_2$. Круговой процесс, совершаемый *системой*, изображен на рис. 1. Система находится в таком тепловом обмене с внешним миром, что достигается изображенная на рисунке диаграмма.

Для того чтобы система получила от резервуара отличную от нуля работу на замкнутом пути $ABCD A$, нужно, чтобы ее собственное давление p_1 на пути AB было больше, чем ее давление p_2 на пути CD , где оба пути заключены между одними и теми же аналогами адиабат BC и AD , на которых работа извне не получается.

Тогда полная полученная работа выразится так:

$$P = - p_1(v_2 - v_1) + p_2(v_1 - v_2) = (v_1 - v_2)(p_2 - p_1). \quad (14)$$

Работу на пути AB система *получает* при помощи соединения поршня системы с первым поршнем резервуара, причем должно быть очевидно:

$$p \cdot q_1 \cdot dl = p_1 \cdot q \cdot dl = p_1 dv, \quad (15)$$

работу на пути CD система *отдает* при помощи соединения поршня системы со вторым поршнем резервуара. При этом

$$pq_2 dl = p_2 q dl = p_2 dv. \quad (16)$$

Интегрируя равенство (15) по пути AB , а равенство (16) по пути CD и складывая, и получим выражение (14), отличное от нуля, несмотря на то, что обмен работ на всем замкнутом пути происходит с одним единственным резервуаром постоянного давления p .

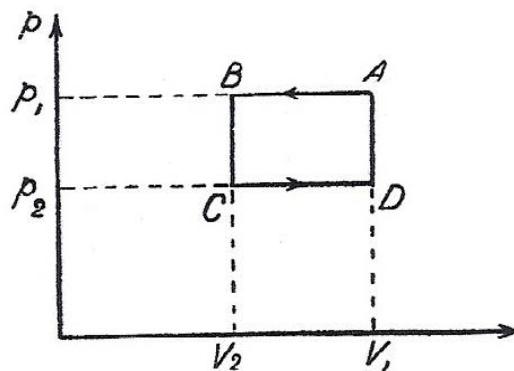


Рис. 1.

Особенность тепловой энергии (о которую между прочим и разбиваются механические аналогии) та, что равновесный тепловой обмен, т.е. обмен на квази-статическом пути возможен только при равных температурах системы и резервуара тепла.

Это обстоятельство находит себе выражение в особой аксиоме.

Аксиома II (тепловой связи): существует только одна форма равновесной тепловой связи — это связь при равных температурах. (Ее реализация — непосредственное соприкосновение или лучеиспускание). Следует прибавить еще третью аксиому.

Аксиома III (однозначности энтропии): интеграл $\oint \frac{dQ}{T}$, взятый по замкнутому пути, всегда равняется нулю.

Без этой аксиомы можно было бы при помощи периодически действующей машины получать работу из тепловой энергии, пользуясь одним только резервуаром тепла:

$$\oint dQ = \oint T d\eta = T d\eta \neq 0, \quad (17)$$

так как

$$\oint d\eta \neq 0.$$

В случае нарушения этой аксиомы, коэффициенты Y_i должны были бы для какой-нибудь системы параметров обладать специальными аналитическими особенностями, предполагать которые физики до сих пор не имели никакого повода. Но все же для полноты исследования приходится привести и эту аксиому.

В пределах одних только квази-статических процессов названные три аксиомы, повидимому, достаточны для обеспечения справедливости постулата (a).

Покажем теперь, что наших трех аксиом недостаточно для обоснования постулата (b).

Как мы видели, из этих аксиом следует, что на замкнутом пути система, превращающая тепло в работу, должна вступать в тепловой обмен с резервуарами по крайней мере двух различных температур. Это еще не значит однако, что она не может от обоих резервуаров *получать* тепло. Ср. конец § 2. Воспользуемся и на этот раз аналогией.

Пусть при некоторой определенной температуре упругий стержень при всех длинах, заключенных в промежутке (l_1 и l_2), стремится расширяться; пусть на этом же промежутке длин, но при некоторой другой определенной

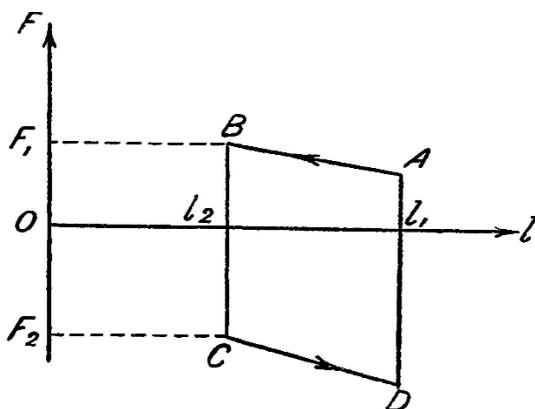


Рис.2.

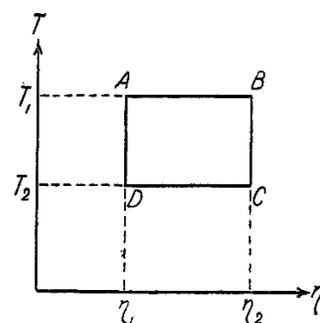


Рис. 3.

температуре, этот же стержень стремится сжаться. Пусть сила, нужная для удержания его в равновесии при данной длине l равняется $F(l)$. Тогда круговой процесс, изображенный на рис. 2, даст представление о том, как на обоих путях AB и CD , на которых стержень вступает в обмен *работ* с внешним миром, возможно получение положительной работы: на пути AB сила $F > 0$, на пути CD сила $F < 0$, поэтому:

$$\int_A^B F dl < 0 \quad \text{и} \quad \int_C^D F dl < 0 \quad (18)$$

т.е. работа, *произведенная системой* — отрицательна на обоих путях.

Подобный случай невозможен с тепловым обменом; причина та, что абсолютная температура $N = f(\tau)$ всегда положительна (рис. 3).

Для того, кто привык абсолютную температуру трактовать согласно кинетической теории, как среднюю кинетическую энергию, приходящуюся на каждую степень свободы системы (моментом), неизменность знака является

само собою понятным явлением. Однако из трех предыдущих аксиом она не следует и должна быть признана — в рамках классической термодинамики— независимой аксиомой. Если в основаниях кинетической теории понадобятся какие-либо видоизменения (например в связи с вопросами о квантах), то и трактовка абсолютной температуры может измениться. Наша аксиома будет указывать, в каких пределах такое изменение совместимо с классической термодинамикой.

Аксиома IV (температуры): *интегрирующий делитель $f(\tau)$ выражения dQ при всех значениях τ имеет один и тот же знак.*

Из наших четырех аксиом мы получаем наконец, постулат *Клаузиуса*, которому мы можем придать следующие четыре эквивалентных формулировки. Во всяком квази-статическом круговом процессе невозможны:

1. Превращение тепла в работу без того, чтобы некоторое соответствующее количество тепла не перешло от тела более нагретого к телу менее нагретому.

2. Перенос тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому без того, чтобы соответствующее количество работы не было превращено в тепловую энергию.

3. Превращение работы в тепло без того, чтобы соответствующее количество тепла не было перенесено от тела менее нагретого к телу более нагретому.

4. Перенос тепла от тела более нагретого к телу менее нагретому без того, чтобы соответствующее количество тепла не было превращено в работу.

Обращаем внимание на две последние формулировки, несомненно вытекающие из наших четырех аксиом, но не упоминаемые при обычном изложении. На одну из них не так давно обратил внимание *Руарк* *). Причина неупоминания понятна: никто до сих пор не ставил отдельно вопроса о том, что содержит в себе термодинамика чисто квази-статических процессов.

Совокупность всех четырех формулировок мы будем называть «*вторым началом для квази-статических процессов*».

Как известно, второе начало открыто в поисках машины, имеющей возможно больший коэффициент полезного действия $\frac{A}{Q}$ (A — полученная при замкнутом процессе работа, Q — все положительное количество тепла, сообщенное системе внешними резервуарами).

В применении к квази-статическим процессам второе начало учит, что нет возможности довести коэффициент полезного действия (кпд) до единицы (если только не доводить абсолютную температуру одного из резервуаров до нуля); что из двух машин, работающих между одними и теми же крайними температурами, наибольший кпд дает та, которая совершает процесс

*) См. *Arthur E. Ruark*. The Proof of the Corollara of Cynots Theorem, *Phil. Mag.*, 49, 584, 1925.

Карно; что при определенных крайних температурах этого процесса нельзя повысить КПД, варьируя выбор системы, так как для всех систем он имеет одно и то же значение.

Мы видим, что вся совокупность наших аксиом имеет значение в тех областях, где играет роль максимальность КПД, т. е. в технике.

Но достижение максимального КПД встречает препятствие в том обстоятельстве, что реальные процессы дают иные результаты, нежели процессы квази-статические.

Получаем: 1) невозможно довести максимум КПД до единицы даже при квази-статическом процессе и 2) невозможно достигнуть при реальном процессе того максимума КПД, который допускается процессами квази-статическими.

Экономическая установка, принятая вначале и приведшая к открытию термодинамики, и была, повидимому, причиной того, что обе невозможности повышения КПД были сведены к одному общему началу, хотя на самом деле они имеют только одно общее последствие, важное для инженера.

То, что квази-статические процессы являются пределами процессов реальных и притом такими, для которых — вследствие элементарной необратимости реальных процессов — КПД имеет максимальное значение, — вот обстоятельства, заставившие обратить внимание на квази-статические процессы и, следовательно, приведшие к открытию уравнений термодинамики.

И до сих пор принято при отыскании какой-нибудь новой термодинамической зависимости прибегать к постулату *a* или *b*.

На, самом же деле в таких случаях достаточно вспомнить что $\frac{dQ}{T}$ — есть полный дифференциал.

§ 5. Неголономные системы.

В «аксиоме энтропии» существенную роль играют слова «*термически однородная*» система: если система построена так, что при сохранении равновесия различные ее части могут иметь неравные температуры, то для такой системы dQ может и не иметь интегрирующего множителя. Пример: два идеальных газа различной теплоемкости c_1 и c_2 , взятые каждый в количестве одной грамм-молекулы, отделены друг от друга непроницаемым для тепла поршнем. Для такой системы

$$\begin{aligned} dQ &= dQ_1 + dQ_2 = c_1 dT_1 + p dv_1 + c_2 dT_2 + p dv_2 = \\ &= (c_1 + R) dT_1 + (c_2 + R) dT_2 - \frac{R}{p} (T_1 + T_2) dp. \end{aligned}$$

Легко проверить, что равенство (4) § 1 для dQ не выполняется: левая часть (4) в данном случае имеет вид

$$(c_1 + R) \frac{R}{p} - (c_2 + R) \frac{R}{p} = \frac{R}{p} (c_1 - c_2)$$

и обращается в нуль только при $c_1 = c_2$.

Системы, для которых dQ не имеет интегрирующего множителя, будем называть «*неголономными системами*».

Так как по теореме *Каратеодори* dQ имеет интегрирующего делителя всякий раз, когда имеется адиабатическая недостижимость, то следовательно для неголономной системы адиабатической недостижимости нет, а это значит, что такую систему можно — при постоянном выполнении равенства $dQ = 0$ — перевести из каждого данного состояния, вообще говоря, в любое другое состояние. Адиабатической изоляции от внешнего мира при этом, однако, быть не может, иначе мы имели бы для каждой части слишком мало степеней свободы.

Возникает вопрос: нельзя ли при помощи такой неголономной системы нарушить второе начало? Ответ получается отрицательный, и основывается он на том, что круговой процесс для всей системы является круговым процессом и для каждой термически однородной ее части, так что мы всегда будем иметь:

$$\sum_h \oint_h \frac{dQ_h}{T} = 0, \quad (19)$$

где \oint_h означает интеграл по замкнутому пути, взятый для h -й системы. Приведем доказательство, данное *П. С. Эренфестом*. Рассмотрим количество тепла, получаемое всей системой при температуре T_x . Оно равняется сумме:

$$\sum_h dQ_h^x; \quad (20)$$

dQ_h^x — количество тепла, получаемое h -й системой на том элементе процесса, на котором эта система имеет температуру T_x . Выражение:

$$\sum_h \frac{dQ_h^x}{T_x} = \frac{1}{T_x} \sum_h dQ_h^x \quad (21)$$

представляет сумму тех составляющих левой части равенства (19), которые соответствуют одной и той же температуре T_x . Выражение (19) получается из (21) при помощи суммирования по x . В силу равенства (19) возможны только два случая: или каждая сумма (20) равна нулю и превращения тепла в работу на данном замкнутом пути совсем нет, или же по крайней мере для двух различных T_x суммы (20) отличны от нуля, причем по крайней мере у двух из них различные знаки. А это и значит, что принцип *Клаузиуса* выполняется.

Для термически неоднородных систем понятие об энтропии, очевидно, требует особого определения. «*Энтропией термически неоднородной системы*» мы будем называть сумму энтропий ее термически однородных частей.

Или:

$$d\eta = \sum \frac{dQ_h}{T_h}. \quad (22)$$

Очевидно, и в этом случае выполняется «аксиома однозначности»;

$$\oint d\eta = 0. \quad (23)$$

Заканчивая обзор основ термодинамики квази-статических процессов, мы можем сказать, что приведенные нами четыре аксиомы гарантируют выполнение второго начала во всех случаях.

§ 6. Нестатические процессы.

Ради последовательного перехода к понятиям, которыми нам придется пользоваться в дальнейшем, представим себе такой (нереализуемый) случай.

Те же два газа различной теплоемкости в том же цилиндрическом сосуде, отделенные друг от друга поршнем a (рис. 4), который дает возможность поддерживать равенство давлений в обоих газах.

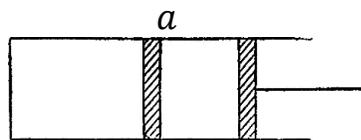


Рис. 4.

Но пусть на этот раз равенство нулю суммы $dQ = dQ_1 + dQ_2$ осуществляется не тем, что каждая из систем состоит каждый момент в тепловом обмене с внешним резервуаром ее собственной температуры, а тем, что обе части обмениваются теплом; вся же система изолирована от внешнего мира адиабатически. Нереализуемость такого случая состоит в том, что мы требуем, чтобы, несмотря на неравенство температур двух частей системы, при отсутствии адиабатической изоляции между ними, внутри каждой части в каждый момент было равновесие.

Такая система может, очевидно, проделать процесс, математически тождественный со всяким процессом, который возможен для неголономной системы, описанной в предыдущем параграфе. Разница физическая только в том, что при элементарном адиабатическом процессе та система получает от внешнего резервуара количество тепла dQ_1 и другому внешнему резервуару — другой температуры — отдает равное ему количество тепла — dQ_2 ; для этой же системы равенство

$$dQ_1 + dQ_2 = 0 \quad (24)$$

выполняется непосредственным переходом количества тепла dQ_1 от второй системы к первой.

Следовательно наша система тоже может быть переведена из любого состояния A в любое состояние B адиабатическим, и притом в обычном узком смысле адиабатическим, путем.

В такой системе энтропия может, следовательно, изменяться и при адиабатическом процессе.

Цель введения этого нереализуемого примера и была на системе, определяемой небольшим числом параметров, показать *аналитическую* структуру изменяемости энтропии при адиабатическом процессе. Это поможет нам перекинуть мост между квази-статическими и нестатическими

процессами и сделать подход к аналитическому описанию последних, что до сих пор, сколько нам известно, не делалось.

Будем иметь в виду несколько идеализированные «нестатические» процессы: пусть они совершаются настолько медленно, что каждой достаточно малой части системы можно приписать определенные параметры равновесия. Простым примером такого процесса можно считать выравнивание температур в твердом стержне; при достаточно малых разностях температур и выравнивание температур в жидкости или газе (если более высокие температуры соответствуют более высоким слоям) можно с достаточной точностью считать таким идеализированным процессом. Нашим ограничением мы исключаем из рассмотрения турбулентные процессы, при которых в малых частях все молекулы имеют, может быть, одну и ту же скорость в некоторый момент (так что к ним не может быть применено обычное понятие температуры) и при которых, с другой стороны, уравнение энергии (1) должно быть дополнено членами, содержащими кинетические энергии различных частей системы.

Во время такого процесса состояние системы определяется уже не n параметрами, достаточными для определения состояния равновесия: система является разбитой на чрезвычайно большое число чрезвычайно малых частей; каждой части соответствуют свои n' значений параметров равновесия*).

В нашем идеализированном случае мы можем говорить о

$$dQ_k = Y_1^k dx_1 + Y_2^k dx_2 + \dots + Y_{n'}^k dx_{n'} \quad (25)$$

о количестве тепла, получаемом каждым k -ым элементом системы. Общее количество тепла, получаемое всей системой, есть:

$$dQ = \sum_k dQ_k, \quad (26)$$

а дифференциалом энтропии ее будем и в этом случае считать

$$d\eta = \sum_k \frac{dQ_k}{T_k} \quad (27)$$

где T_k — температура k -го элемента в данный момент. Если мы считаем возможным рассматривать систему, как континуум, каждой точке которого в каждый момент принадлежит определенная система значений $x_1 \dots x_{n'}$, то суммы в уравнениях (26) и (27) должны быть заменены интегралами **).

*) Вообще говоря, n может быть больше n' , так как n' , — число параметров равновесия, определяющих состояние одной фазы, тогда как n может быть числом параметров, определяющих многофазовую систему.

**) Мы всегда можем dQ_k выразить в «параметрах интенсивности», тогда каждый член его $Y_i^k dx_i$ представится в виде $\omega^k U_i^k du_i$, где u_i — параметр интенсивности (напр., если x_i есть энтропия, то $dx_i = \omega^k du_i$, где u_i — энтропия, приходящаяся на единицу объема), а $\omega^k = d\xi d\zeta d\chi$ объем k -го элемента. U_i^k — функция параметров u_i . Тогда

$$dQ = \iiint d\xi d\zeta d\chi \sum_i U_i^k du_i; \quad d\eta = \iiint d\xi d\zeta d\chi \sum_i \frac{U_i^k}{T_k} du_i.$$

Мы охарактеризовали таким образом элемент нестатического процесса.

Всякий реальный процесс — нестатичен; мы привыкли считать, что *неравенство* значений по крайней мере одного параметра состояния по крайней мере в двух частях системы есть необходимое условие для того, чтобы начался реальный процесс, т. е. изменение состояний, т.е. параметров. Достаточно ли оно — это зависит от структуры системы. Мы уже имели случай рассматривать системы, равновесие которых не нарушалось от того, что температуры в их двух частях были неравны. Если мы в примере § 5 адиабатически изолирующий поршень заменим неподвижной перегородкой, пропускающей тепло, то неравенство температур будет нарушать равновесие, неравенство же давлений влиять на равновесие не будет.

Если в первый момент процесса неравенство параметров выражается в том, что вся первая часть системы имеет одно значение параметра, а вся вторая часть — другое значение, то в последующие моменты неравенство устанавливается между сколь угодно близкими частями системы так, что значения параметров оказываются непрерывно распределенными по всей системе.

Мы привыкли считать, что всякий реальный процесс идет в таком направлении, что приводит систему в состояние равновесия (мы будем коротко говорить: «в сторону выравнивания параметров»), после чего он прекращается. Позднее мы будем считать мыслимыми и процессы, идущие как раз в обратном порядке.

Очевидно, что нестатический процесс не может быть отображен графически в пространстве R_n (см. § 1). Мы можем, однако, определить пространство гораздо более высокого числа измерений $N = \sum n'_k$ где n'_k есть число параметров, определяющих k -й элемент системы, если во время процесса система распадается на отдельные, могущие считаться однородными, элементы. Если же можно рассматривать ее, как континуум с непрерывно от точки к точке меняющимися параметрами, то придется говорить о пространстве бесконечно большого числа измерений. Пространство R_n , в котором отображается система в состоянии покоя (или при квази-статическом процессе), является гиперповерхностью в этом пространстве R_N , характеризуемой тем, что для конечных частей системы одна и та же координата x_i^k имеет для всех k одно и то же значение. В частности, если система в состоянии покоя состоит из одной только фазы, то x_i^k для всех взаимных i имеет на гиперповерхности R_n одно и то же значение («диагональная гиперповерхность»). Если квази-статический процесс может быть отображен линией в пространстве R_n , то, концом такой линии является точка пространства R_n . Начальная точка процесса, по крайней мере, если мы будем иметь в виду спонтанные процессы, т. е. такие изменения состояния, которые обуславливаются внутренним состоянием самой системы *), — лежит в пространстве по крайней мере на единицу более высокого измерения, чем R_n .

*) Например, выравнивание плотности газа с того момента, когда перегородка, отделявшая обе половины газа неравной плотности, уже вынута, является: спонтанным процессом.

Мы видели, каким образом для реального процесса, хотя бы и адиабатического, $d\eta$ может оказаться отличным от нуля: это обусловлено тем, что во время такого процесса уравнение $dQ = 0$ может быть не голономно. Не следует упускать из виду следующего: хотя dQ в этом случае и не имеет интегрирующего делителя, интеграл, взятый по замкнутому пути ^{*}), от суммы дифференциалов энтропий

$$\oint \sum_k \frac{dQ_k}{T_k} \quad (28)$$

все же равняется нулю, так как отдельно

$$\oint \frac{dQ_k}{T_k} = 0$$

при каждом k . Поэтому в каждом состоянии можно системе приписывать определенную энтропию. В частности в состоянии равновесия, которое является окончанием нестатического процесса

$$\sum_k \frac{dQ_k}{T_k} = \eta_2 - \eta_1, \quad (29)$$

где η_2 и η_1 — значения энтропии системы в конечный и начальный момент процесса.

Легко показать, что при реальных процессах $d\eta$ всегда больше нуля — если явления происходят в согласии с классической термодинамикой. В самом деле, в ней принимается, как нечто само собой понятное, что при неравенстве температур, процесс идет в сторону их выравнивания и что, следовательно, если какой-нибудь p -ый элемент состоит в тепловом обмене с q -ым элементом, причем

$$T_p > T_q,$$

то

$$dQ_p^q < 0, \quad dQ_q^p > 0, \quad dQ_p^q + dQ_q^p = 0, \quad (30)$$

где dQ_p^q — количество тепла, получаемое p -ым элементом от q -го элемента dQ_q^p — q -ым элементом от p -го. Поэтому, если мы $d\eta$ представим в виде

$$d\eta = \sum_\alpha \sum_\beta \frac{dQ_\alpha^\beta}{T_\alpha} \quad (31)$$

и затем разобьем на слагаемые вида

$$\frac{dQ_p^q}{T_p} + \frac{dQ_q^p}{T_q} = dQ_p^q \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_q} \right), \quad (32)$$

^{*}) Этим, конечно, не сказано, что возможен соответственный реальный процесс.

то каждое такое слагаемое, а следовательно, и $d\eta$ в силу неравенств (30) будет больше нуля. Здесь существенно то, что T_p и T_q , оба имеют один и тот же знак, что соответствует нашей «аксиоме температуры». $d\eta$ может оставаться равным нулю только в том случае, если для всех элементов системы T_k имеет одно и то же значение, что едва ли возможно на протяжении всего конечного процесса.

§ 7. Нестатические процессы и второе начало.

Если верно то, что при нестатическом процессе всякая система превращается в неголономную систему, вследствие чего она может из состояния одной энтропии перейти в состояние другой энтропии чисто адиабатическим путем (и притом без обмена теплотами с внешним миром), то возможны такие нестатические круговые процессы, где происходит превращение отличных от нуля количеств тепловой энергии и работы друг в друга при пользовании одним единственным резервуаром тепла постоянной температуры. Второе начало, выраженное в наших четырех формулировках, не сохраняет, очевидно, своей силы.

Мы пришли к заключению, которое бросает совсем иной свет на значение нестатических процессов в теории Второго Начала, чем тот, в котором принято их представлять: нестатические процессы не только не обуславливают второго начала *), а, напротив, даже угрожают его целости. На практике мы и знакомы лишь с двумя первыми его формулировками. Это их сохранение обязано тому, что не все мыслимые нестатические процессы возможны.

§ 8. Элементарная необратимость и второе начало.

Мы знаем, что равенство

$$dQ = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots + Y_n dx_n \quad (33)$$

представляет обратимый процесс — правда, нереальный, но могущий быть приближенно представлен как такими реальными процессами, которые совершаются в одном направлении, так и такими, которые совершаются в обратном направлении. Равенство (33) сохраняет смысл при одновременном изменении знаков у всех dx_i и у dQ .

Точно также равенство

$$dQ = \sum_k dQ_k = \sum_k (Y_1^k dx_1 + Y_2^k dx_2 + \dots + Y_n^k dx_n) \quad (34)$$

не нарушается, если у всех дифференциалов и у dQ изменить знаки, т. е. нестатические процессы вполне мыслимы в обоих направлениях.

Необратимость нестатических процессов есть ни что иное как упомянутая выше «элементарная необратимость» реальных процессов. Она является особым понятием, независимым от тех, которым нам удалось свести второе начало для квази-статических процессов, и отличным от понятия нестатичности процесса. В порядке аксиоматического изложения свойство необратимости должно быть, следовательно, установлено особыми

*) По крайней мере поскольку оно нашло себе выражение в постулате *Клаузиуса*.

аксиомами, и притом не одной, а двумя: *аксиомой α* , запрещающей обратимость какого-либо нестатического процесса, и *аксиомой β* , *определяющей его направление*. Отчетливое отделение этих двух аксиом позволит нам рассматривать разные мыслимые типы элементарной необратимости и разные проистекающие отсюда последствия.

Мы можем рассматривать аксиому β_1 : «*нестатические процессы происходят в направлении выравнивания параметров*», и аксиому β_2 : «*если какой-нибудь параметр x_i в разных точках системы имеет разные значения, и притом так, что это нарушает равновесие, то следующий за этим процесс происходит в направлении обратном тому, которое соответствует аксиоме β_1* , (т. е. так, что графическое отображение состояния ведет от R_n к R_{n+k})».

Последствием аксиомы β_1 является нарушение двух последних из наших четырех формулировок второго начала и сохранение двух первых; последствием аксиомы β_2 является нарушение двух первых формулировок и сохранение двух последних. Что касается аксиомы α , то она вообще обеспечивает возможность отчасти распространить второе начало и на нестатические процессы.

§ 9. Необратимость и односторонность.

Мы должны ввести еще одно понятие. Пусть имеется абсолютно изолированная система (это может быть и вся вселенная). Пусть в некоторый момент t_1 она находится в состоянии ε_1 ; в некоторый более поздний момент t_2 — в состоянии ε_2 . Если ни для какого достаточно большого t_2 состояние ε_2 не может оказаться сколь угодно близким к ε_1 (т. е. таким, чтобы все параметры состояния ε_2 оказались сколь угодно близкими в параметрам состояния ε_1), то мы будем говорить, что процесс, совершаемый системой, «*односторонен*».

Принято считать, что односторонность всей совокупности реальных процессов, т. е. процесс, совершаемый вселенной, тесно связана со вторым началом или даже является наиболее существенным его выражением. Такое мнение подлежит, однако, критике.

Мы видели, что *существование* энтропии зависит от одной только «необратимости второго рода», *возрастание* же энтропии обусловлено «элементарной необратимостью». Условием для заключения *Клаузиуса*: «энтропия вселенной стремится к максимуму, которого последствием действительно является и односторонность, служат во-первых наши «аксиомы Второго начала для квази-статических процессов» и, во-вторых, аксиомы α и β_1 . Значит ли это, однако, что для односторонности обе эти группы аксиом являются необходимыми?

Положим, аксиомы α и β_1 выполняются, но существует хотя бы одна термически однородная система, для которой dQ не имеет интегрирующего множителя. Тогда обратимым адиабатическим процессом ее можно перевести из любого начального в любое конечное состояние; вместе с тем можно то же самое сделать и по отношению к любой другой системе, соединив ее надлежащим образом с данной,— другими словами: если одна какая-нибудь

система не имеет энтропии, то и вся совокупность систем, в которую данная входит как часть, не имеет энтропии и может квази-статическим процессом быть возвращена в любое уже однажды пройденное состояние. Вот рассуждение, которым обыкновенно ограничиваются в вопросе об односторонности процесса, проделываемого вселенной.

К этому необходимо, однако, прибавить следующее: для осуществления, хотя бы приближенного, квази-статического процесса в одной сравнительно небольшой системе необходимо мобилизовать множество других систем, которые, совершая нестатические процессы, обеспечивали бы «почти квази-статичность» процесса в данной системе (и при всем том этот процесс закончился бы через необычайно долгое время). В общей сложности едва ли может быть речь о том, чтобы вся совокупность систем, участвующих таком процессе, в конце его возвратилась к состоянию сколько-нибудь напоминавшему ее состояние в начале процесса.

Более правдоподобным кажется предположение, что элементарная необратимость сама по себе (т. е. α и β_1 или α и β_2 аксиомы) уже обеспечивает односторонность всякого процесса в изолированной, сколь угодно сложной системе. Не решаясь объявлять это предположение доказанным во всей его общности, можно, однако, дать пример такого процесса, который *должен* быть односторонним *независимо от существования энтропии*: это всякий процесс, который приводит к выравниванию параметров в соприкасающихся соответственным образом частях системы; при наличии аксиом необратимости α и β_2 , такой процесс дальше идти не может, а, следовательно, и не приведет систему к первоначальному состоянию. Однако, для полного доказательства нашего предположения следовало бы, вероятно, показать, что *всякое* начальное состояние системы, представляющее нарушенное равновесие, приводит в конце концов к равновесному состоянию.

Если высказанная здесь точка зрения верна, то получается такая схема логической зависимости между рассмотренными нами положениями.

«Необратимость второго рода» — существование энтропии.

Необратимость элементарная — односторонность реальных процессов.

«Необратимость второго рода» + необратимость элементарная — неуклонное возрастание или неуклонное убывание энтропии.

При наличии «необратимости второго рода» разность энтропий является естественной мерой отклонения данного состояния от определенного «начального» состояния. При отсутствии «необратимости второго рода» мы такой меры, связанной с выражением dQ , не имеем, но, может быть, — хотя и не наверное — какая-нибудь другая функция могла бы служить такой мерой. Впрочем, этот вопрос при настоящем состоянии науки не может составлять предмета серьезной заботы т. к. в существовании энтропии нет основания сомневаться. В другом положении находится вопрос о возрастании энтропии.

§ 10. Второе начало и кинетическая теория.

Как известно, Больцмановская «функция H » *), рассматриваемая для состояний равновесия данной системы как функция макроскопических

*) См. L. Boltzmann. Kinetische Gastheorie.

параметров (являющихся с кинетической точки зрения определенными статистическими функциями координат и скоростей молекул системы), обладает как раз теми свойствами, какими обладает энтропия (взятая с обратным знаком): 1) ее дифференциал удовлетворяет уравнению $TdH = -dQ$, причем dQ определяется уравнением (1), и 2) при необратимых процессах — согласно теореме *Больцмана* — она изменяется в одном только направлении.

Однако, как показал анализ понятий*), лежащих в доказательстве *Больцмана*, предпосылки теоремы *Больцмана* не могут выполняться неуклонно, так что в течение бесконечного времени должны наступать периоды, когда функция H данной системы будет изменяться и в обратном направлении. Таким образом второе свойство функции H , которое должно было обеспечить ей полное сходство с энтропией классической термодинамики, оказывается присущим функции H не в полной мере, и можно даже сказать — только наполовину.

Это обстоятельство как будто делает функцию H непригодной для интерпретации энтропии и — что еще хуже — как будто делает всю кинетическую теорию непригодной для интерпретации термодинамических явлений, ибо анализ основ кинетической теории, приведший к критике H — теоремы учит нас тому, что, приняв кинетическую теорию, мы должны отказаться от неуклонной необратимости физических явлений вообще.

Для того, кто вместе с *Планком* считает, что с необратимостью «стоит и падает» вся термодинамика, эти результаты являются угрозой классической термодинамике — или же кинетической теории.

Ввиду чрезвычайно большой достоверности добытых каждой из этих дисциплин результатов, отказаться от которой-нибудь из них кажется невозможным. Это побуждает многих физиков принимать такую «статистическую установку», при которой им удастся сказать, что, хотя *каждая* система и должна когда-нибудь возвратиться сколь угодно близко к первоначальному состоянию, однако можно с большой вероятностью ожидать, что она... все-таки к нему не вернется!

Изложенный выше анализ освобождает нас от такого насилия над собственной логикой: мы уже достаточно говорили о том, что все уравнения термодинамики держатся на аксиоме I (энтропии) и не нарушаются, если аксиома α будет совсем нарушена или же аксиома β_1 заменена аксиомой β_2 . Не впадая в противоречие с основами кинетической теории, мы можем признавать, что функция H , взятая с обратным знаком, всегда представляет энтропию, что *всегда* параметры равновесия могут быть интерпретированы, как известные статистические средние известных микроскопических параметров, рассматриваемых в кинетической теории; наконец, что *уравнения* термодинамики *всегда* будут выполняться, когда только будут осуществляться

*) См. *Т. Афанасьева-Эренфест*. К вопросу о кинетическом толковании необратимых процессов, Ж. Р. Ф. Х. О. (1908); к вопросу о применении теории вероятности к закономерным явлениям, там же [1911]. *T. Ehrentfest-Afanassjewa*. Over een misverstand betreffende de toepassing von de waarschijnlijkheidstheorie op de leer von de irreversibiliteit der natuurversilyseln. Akad. Amsterdam, Afd. Natuurkunde, dael XXXIV, № 6, 1925.

состояния статистического равновесия каких-нибудь частей системы. *Неравенства* же, утверждаемые классической термодинамикой, будут оправдываться только в *некоторые эпохи*.

Предпосылкой теоремы *Больцмана* об убывании функции H является известная «гипотеза о числе столкновений»; она служит в кинетической теории отображением аксиомы β_1 . Думать, что она может неуклонно во все времена выполняться, оказалось ошибочным. Если мы сообразно с этим и в термодинамике откажемся от неуклонного выполнения аксиомы β_2 , и допустим, что для каждой конечной сколь угодно большой части вселенной должны от времени до времени наступать эпохи, в которых будет выполняться аксиома β_2 , то мы этим завершим целость и стройность кинетического толкования термодинамических законов. Мы тогда должны будем признать, как того требует кинетическая теория, что наиболее продолжительными будут такие эпохи, когда вся система (конечная часть вселенной) будет находиться в состоянии равновесия (конечно, только статистического), при котором заметных процессов совсем не будет происходить. Наконец, могут быть и такие эпохи, когда процессы внутри системы настолько турбулентны, что ни для какой части нельзя говорить о макроскопических параметрах состояния (температуре, давлении и т. п.). В такие времена классическая термодинамика просто не будет иметь объектов приложения, но и тогда нельзя сказать, что уравнения термодинамики находятся в противоречии с фактами и должны быть заменены какими-то другими.

§ 11. Статистическое возрастание энтропии.

Не вдаваясь в вопрос о том, состоит ли вселенная из конечного или из бесконечно большого числа молекул, представим себе весьма большую часть вселенной S_0 . В то время как энтропия всей системы S_0 возрастает, отдельные ее части S'_1, S'_2 , могут совершать процессы, при которых энтропии одних возрастают, энтропии других — убывают. Если мы представим себе все частные системы S'_i , имеющие одинаковую структуру с данной S'_1 («подобные» данной), имеющие в некоторый момент одни и те же значения параметров (макроскопических) и находящиеся по отношению к внешнему миру в одинаковых условиях, то не для всех их последующее за этим моментом развитие процесса будет одинаково: это обусловлено тем, что одни и те же значения макроскопических параметров могут соответствовать весьма разнообразным микроскопическим состояниям этих частных систем. Не для всех их будет выполняться «гипотеза о числе столкновений», а следовательно, и аксиома β_1 . При этом, чем меньше рассматриваемые нами частные системы, тем чаще в течение одного и того же времени эта гипотеза будет нарушаться.

Но можно принять, что в некоторую эпоху число систем, для которых гипотеза о числе столкновений выполняется, больше числа систем, для которых происходит обратное явление, и что притом отношение первого числа ко второму тем больше, чем больше молекул охватывает такая система S'_i , что даже для системы сколько-нибудь заметных размеров в такую эпоху, переживаемую большой системой S , это отношение подавляюще велико (т.е. вероятность встретить систему, для которой в течение заметного времени

выполняется аксиома β_2 , почти равна нулю). Если мы для такой эпохи будем брать разность энтропий $\eta_2 - \eta_1$, соответствующих двум последовательным моментам t_1 и t_2 , для всех подобных и находящихся в макроскопически одинаковых состояниях частных систем, то *статистическое среднее* $\overline{\eta_2 - \eta_1}$ этой разности окажется положительным.

Ясно, что для эпох, в которых большая система S совершает обратный (или почти обратный) процесс, эта статистическая разность энтропий будет отрицательна.

Последовательное применение кинетической теории требует, чтобы все неравенства классической термодинамики, относящиеся по своему смыслу к отдельным конкретным случаям, были заменены неравенствами, отнесенными к статистическим средним величинам. В частности, чтобы неравенство

$$\eta_2 - \eta_1 > 0 \quad (35),$$

было заменено неравенством

$$\overline{\eta_2 - \eta_1} > 0, \quad (36).$$

неравенство же (35) может считаться и необязательным для одной определенной системы, а только весьма вероятным — если эта система достаточно велика. Очевидно, и аксиома β_2 является лишь «весьма вероятной», т. е. выполняющейся «в подавляющем числе случаев». Сказанное сейчас, относится, очевидно, только к эпохе, переживаемой нами, и к эпохам, подобным нашей, которые в течение бесконечно долгого времени должны наступать неограниченное число раз. Для столь же продолжительных эпох должна быть вероятною аксиома β_2 , и должно быть справедливо статистическое неравенство

$$\overline{\eta_2 - \eta_1} < 0. \quad (37)$$

Совершенно ошибочным придется (в этом порядке идей) признать мнение, будто неравенство (36) может быть распространено на бесконечно долгое время. К этому сводится предположение *Планка* в его новой статье*), где он стремится согласовать классическую термодинамику с кинетической теорией.

Может быть, изложенное здесь отделение термодинамики квазистатических процессов от термодинамики процессов нестатических облегчит примирение с неизбежным выводом кинетической теории о квазипериодичности всякой конечной механической системы.

§ 12. *Perpetuum mobile II рода и необратимость.*

Наш анализ был бы неполным, если бы мы не коснулись логической зависимости между необратимостью и принципом (α) (§ 4) невозможности *Perpetuum mobile II рода*, который чаще всего принимается за адекватное выражение второго начала.

Perpetuum mobile II рода — это периодически действующая машина. Может ли она стать возможной оттого, что будет нарушена аксиома α ?

*) *M. Planck. Berl. Akad., XXX1, 453, 1926.*

Можно говорить о двух различных видах нарушения этой аксиомы. Или аксиома α нарушается на протяжении любого промежутка времени таким образом, что направления нестатических процессов чередуются нерегулярно. Очевидно, в этом случае не может быть речи о периодически действующей машине, которая превращала бы в работу тепловую энергию, добытую из единственного резервуара постоянной температуры. Или же аксиома α нарушается тем, что аксиома β_1 остается верна лишь на конечных промежутках времени, которые сменяются другими промежутками времени, на которых имеет силу аксиома β_2 и, может быть, еще такими, на которых имеет место только что упомянутое нерегулярное нарушение. На промежутках первого рода, очевидно, остается в силе постулат (α); на промежутках второго рода превращение тепловой энергии в работу при помощи периодически действующей машины и одного только резервуара тепла становится действительно возможным, но зато становится невозможным обратное превращение энергии: «обращенное» *perpetuum mobile* II рода тогда невозможно.

Если мы постулат (α) расширим в смысле «невозможности периодически действующей машины, производящей при помощи единственного теплового резервуара превращение друг в друга механической и тепловой энергии», то нам придется сказать, что необходимым и достаточным условием для постулата (α) является совокупность наших трех аксиом I, II, III, относящихся к квази-статическим процессам и аксиомы α для нестатических процессов. Наличие нестатических процессов не может этого (расширенного) постулата ни в каком случае нарушить.

Мы старались показать логическую зависимость между различными положениями классической термодинамики и между положениями термодинамики и кинетической теории. О приемлемости для физика тех или иных положений самих по себе было бы неуместно говорить в рамках настоящей статьи. Во всяком случае необходимо сперва дать себе отчет в том, что с чем совместимо; принимать за раз два логически несовместимых положения невозможно, как бы очевидными ни казались они оба с первого раза. Внимательное исследование вопроса помогает расчленивать такие противоречивые положения на более элементарные части, из которых удастся выделить одинаково правдоподобные (или неправдоподобные) и в то же время непротиворечивые положения. Только после этого можно судить о том, соответствует ли полученная таким образом из основных начал данной теории цельная картина нашему общему представлению о явлениях природы; только после этого может стать ясным, чем и в какой мере эти основные начала могут нас удовлетворять или не удовлетворять.

Москва.
1927.

Поступило в редакцию
10 апреля 1928 года.

Irreversibilität, Einseitigkeit und der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

T. Afanassjewa-Ehrenfest.

Es werden die Begriffe 1) der *Irreversibilität* eines thermodynamischen Vorganges, 2) der *adiabatischen Unerreichbarkeit* eines Zustandes aus einem Zustande mit Hilfe eines quasi-statischen Ueberganges und 3) der *Einseitigkeit* der Naturvorgänge einander gegenübergestellt und scharf unterschieden. Diese begriffliche Trennung ermöglicht es das Wesen des Zweiten Hauptsatzes viel schärfer zu erfassen als es bei der hergebrachten Darstellungsweise der Fall ist.

Es werden die typischen Darstellungen II^{ten} Hauptsatzes (bei *Clausius*, *Planck* und *Caratheodory*) begrifflich analysiert, und es wird ihnen eine weitere Darstellung entgegengestellt, welche ausgeht aus der absonderlichen Axiomatisierung des II Hauptsatzes für die quasi-statischen Vorgänge allein ausgeht. Die Axiome der Irreversibilität werden erst hinterher adjungiert, und ihr Einfluss auf die bereits erhaltene Fassung des II Hauptsatzes wird untersucht. Es ergibt sich dabei, dass die irreversiblen („nichtstatischen“) Vorgänge eine wesentlich andere Rolle spielen, als diejenigen, welche ihnen *Caratheodory* und eigentlich beinahe alle anderen Autoren zumuten.

Es wird dabei eine mathematische Charakterisierung der nichtstatischen Vorgänge gegeben, bei welcher sich ein Parallelismus zwischen den nichtstatischen adiabatischen Vorgängen und den nichtholonomen Pttaff'schen Gleichungen ergibt. Die Möglichkeit einer Entropieänderung trotz der adiabatischen Isoliertheit des Systems wird dadurch mathematisch beleuchtet.

Es wird ferner die prinzipielle Möglichkeit eines einseitigen Verlaufes der Prozesse in einer Welt erwogen, wo der zweite Hauptsatz nicht gilt, wo aber die Irreversibilität besteht.

Schliesslich wird gezeigt, wie man die kinetische Deutung der thermodynamischen Vorgänge mit der klassischen Thermodynamik versöhnen kann ohne mit der unvermeidlichen Konsequenz: der quasiperiodischen Wiederkehr in Widerspruch zu geraten. Es wird nämlich hervorgehoben, dass alle *Gleichungen* der Thermodynamik erhalten bleiben auch während der Zeitstrecken, wo alle molekularen Vorgänge in umgekehrter Richtung vor sich geben.

In einer Fussnote wird auf die Arbeiten von Prof. N. N. *Schiller* aus Kiew hingewiesen, in welchen bereits im Jahre 1898 die Ableitung des integrierenden Nenners von dQ auf eine Weise gegeben wurde, die im Wesentlichen mit der von *Caratheodory* übereinstimmt.

Diese Arbeiten scheinen ausserhalb Russland unbekannt zu sein, weil sie in russischer Sprache verfasst sind (*N. N. Schiller*. Ueber eine neue Darstellung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik).

Отчеты и протоколы Физ. мат. общ. при уни-те св. Владимира за 1897 г., стр. 1 — 12, Киев.

Siehe auch: „Die experimentellen Grundlagen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik“, *ibid.*, 1900, 1 — 14.

(Eingegangen den 10 April 1928.)